

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Mai 2002 (16.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/38529 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C07C 69/24,
69/52, 67/03, 67/08, C11C 3/04, 3/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT01/00348

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. November 2001 (07.11.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
A 1887/00 8. November 2000 (08.11.2000) AT

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **ENERGEA UMWELTECHNOLOGIE
GMBH** [AT/AT]; Freudenauer Hafenstrasse 8-10, A-1020
Wien (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WIMMER, Theodor**
[AT/AT]; Frannach 14, A-8081 Heiligenkreuz (AT).

(74) Anwalt: **KRAUSE, Peter**; Sagerbachgasse 7, A-2500
Baden (AT).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, CZ (Gebrauchsmuster), DE, DE (Gebrauchsmuster),
DK, DK (Gebrauchsmuster), DM, DZ, EC, EE, EE (Ge-
brauchsmuster), ES, FI, FI (Gebrauchsmuster), GB, GD,
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SK (Gebrauchsmuster), SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF FATTY ACID ESTERS OF LOWER ALCOHOLS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FETTSÄUREESTERN NIEDERER ALKOHOLE

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of fatty acid esters of lower alcohols, in particular of methanol, from the glycerine phase accumulated during the base-catalysed transesterification of fatty acid glycerides, in particular with methanol. The fatty acids formed from the neutralisation of the glycerine phase are esterified with lower alcohols, preferably with methanol and concentrated sulphuric acid. The phase, comprising sulphuric acid, methanol and water, obtained after the phase separation of the esterification mixture is used for neutralisation of the glycerine phase.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern nieder Alkohole insbesondere des Methanols aus der bei der alkalikatalysierten Umesterung von Fettsäureglyceriden insbesondere mit Methanol anfallenden Glycerinphase. Die bei der Neutralisation der Glycerinphase gebildeten Fettsäuren werden mit niederen Alkoholen, vorzugsweise mit Methanol und konzentrierter Schwefelsäure, verestert. Die nach der Phasentrennung des Veresterungsgemisches erhaltene Phase bestehend aus Schwefelsäure, Methanol und Wasser zur Neutralisation der glycerinphase verwendet.

WO 02/38529 A1

Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern niederer Alkohole

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von zur
5 Verwendung als Dieseleratzkraftstoffe (Biodiesel) geeigneten Fettsäureestern
niederer Alkohole mit 1 - 4 C-Atomen, insbesondere des Methanols, durch
Neutralisation der bei der alkalikatalysierten Umesterung von
Fettsäureglyceriden mit niederen Alkoholen, insbesondere mit Methanol, als
Nebenprodukt anfallenden schweren Phase, der sogenannten Glycerinphase,
10 und durch schwefelsäurekatalysierte Veresterung des bei der Neutralisation der
Glycerinphase erhaltenen Gemisches von freien Fettsäuren und
Fettsäureestern niederer Alkohole, insbesondere des Methanols, mit niederen
Alkoholen mit 1 - 4 C-Atomen, vorzugsweise mit Methanol.

15 Fettsäureester niederer Alkohole insbesondere des Methanols haben in letzter
Zeit große Bedeutung als Dieseleratzkraftstoffe (Biodiesel) erlangt. Solche
Verfahren werden beispielsweise in der AT 397 510 B und der EP 708 813 A
beschrieben. Diese und die meisten anderen Verfahren verwenden
Alkalimetallhydroxide- oder -alkoholate als Katalysatoren für die Umesterung
20 von Fettsäureglyceriden wie z.B. Rapsöl, Sonnenblumenöl oder gebrauchten
Speisefetten mit niederen Alkoholen, insbesondere mit Methanol, wobei ein als
Glycerinphase bezeichnetes Nebenprodukt anfällt, welches neben Glycerin
einen erheblichen Anteil an Alkalisalzen von Fettsäuren und an Fettsäureestern
des zur Umesterung verwendeten Alkohols enthält. Die Glycerinphase ist in
25 dieser Form ökonomisch wertlos und stellt ein Entsorgungsprodukt dar. Die
darin enthaltenen Fettsäuren und Fettsäureester verschlechtern die Ausbeute
an Biodiesel und damit die Wirtschaftlichkeit einer Biodieselanlage.

Es ist bekannt, dass die in der Glycerinphase als Alkalisalze enthaltenen
30 Fettsäuren und die Fettsäureester durch Neutralisation mit einer Säure isoliert
werden können. Ein solches Verfahren wird in der AT 392 977 B beschrieben.
Das erhaltene Gemisch aus freien Fettsäuren und Fettsäureestern ist aber

infolge des hohen Gehaltes an freien Fettsäuren nicht als Dieselmotorkraftstoff verwendbar und besitzt ebenfalls keinen wirtschaftlichen Wert.

Aus den Lehrbüchern der organisch-präparativen Chemie, beispielsweise
5 „Organikum“ 13. Aufl. 1974, S 441ff oder Weygand/Hilgetag, „Organisch-
Chemische Experimentierkunst, 4. Aufl. 1970, S 377ff, ist bekannt, dass
Carbonsäure- bzw. Fettsäureester durch Veresterung der freien Säuren mit
niederen Alkoholen vorzugsweise bei Siedetemperatur der Alkohole in
Gegenwart von starken Säuren, wie Chlorwasserstoff, Schwefelsäure oder
10 Sulfonsäuren verestert werden können.

Ein Verfahren zur Veresterung eines aus der Glycerinphase isolierten
Fettsäure/Fettsäureestergemisches wird in der EP 708 813 A beschrieben,
wobei die aus der Neutralisation der Glycerinphase erhaltenen freien
15 Fettsäuren mit Methanol und konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator zwei
Stunden auf 85 °C erhitzt werden, wobei der Gehalt an freien Fettsäuren von
ca. 50 % auf 12,5 % zurückgeht und das ganze Gemisch ohne weitere
Behandlung einer alkalikatalysierten Umesterung zugeführt wird und die
Katalysatorsäure über den Umesterungsprozess ausgeschleust wird.

20 Weitere Verfahren zur Veresterung von freien Fettsäuren werden in den
EP 127104 A und EP 184 740 A beschrieben, wobei die freien Fettsäuren in
einem Gemisch mit Fettsäuretriglyceriden vorliegen und die Veresterung durch
Erhitzen mit Methanol bei 65 °C mit Schwefelsäure oder einer Sulfonsäure als
25 Katalysator durchgeführt wird.

Als Veresterungskatalysatoren werden meistens konzentrierte Schwefelsäure,
Benzol-, p-Toluol-, oder Methansulfonsäure eingesetzt. Ein Problem bei der
Anwendung dieser Säuren stellt die Verwertung bzw. Entsorgung der
30 Katalysatorsäure dar. Die Säuren müssen entweder regeneriert, das heißt
entwässert werden, um als Katalysatoren wieder verwendet werden zu können
oder sie werden beispielsweise einem alkalikatalysierten Umesterungsprozess

zugeführt oder neutralisiert und gelangen als biologisch nicht abbaubare Salze in das Abwasser oder fallen als wertlose Nebenprodukte an.

- Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein verbessertes
- 5 Verfahren zur Gewinnung von als Dieselsatzkraftstoffe geeigneten Fettsäureestern niederer Alkohole, vorzugsweise des Methanols, aus der bei der alkalikatalysierten Umesterung von Fettsäureglyceriden mit niederen Alkoholen anfallenden Glycerinphase zur Verfügung zu stellen, welches die genannten Nachteile vermeidet und einen als Dieselsatzkraftstoff geeigneten
- 10 Fettsäureester liefert und man weiters die in der Glycerinphase enthaltenen niederen Alkohole zurückgewinnt und man ein Rohglycerin mit 60 bis 90 % Glycerinanteil erhält.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man

15

- a) die Veresterung des aus der Neutralisation der Glycerinphase erhaltenen Gemisches aus freien Fettsäuren und Fettsäureestern niederer Alkohole, insbesondere des Methanols, mit einem Überschuss eines niederen Alkohols mit 1 – 4 C-Atomen, vorzugsweise Methanol, in Gegenwart von konzentrierter
- 20 Schwefelsäure durchführt, wobei sich das Reaktionsgemisch nach erfolgter Veresterung in eine Phase bestehend aus dem Fettsäureester des niederen Alkohols, vorzugsweise des Methanols, und in eine Phase bestehend aus dem überschüssigen niederen Alkohol vorzugsweise Methanol, Schwefelsäure und Reaktionswasser trennt, und dass man
- 25
- b) die die Fettsäureester der niederen Alkohole enthaltende Phase in an sich bekannter Weise durch Behandeln mit Alkalihydroxiden, vorzugsweise Kalilauge, durch Waschen mit Wasser und/oder Säuren und Abdampfen des überschüssigen niederen Alkohols reinigt, und dass man
- 30
- c) die Phase bestehend aus dem überschüssigen niederen Alkohol vorzugsweise Methanol, Schwefelsäure und Reaktionswasser zur

Neutralisation einer weiteren Glycerinphase verwendet, wobei sich das neutralisierte Gemisch in eine leichte Phase bestehend aus freien Fettsäuren, Fettsäureestern niederer Alkohole vorzugsweise des Methanols und freien niederen Alkoholen vorzugsweise Methanol und in eine schwerere Phase bestehend aus Glycerin, dem überschüssigen niederen Alkohol, vorzugsweise Methanol, und Alkalisulfat trennt.

Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung wird die Veresterung des aus der Neutralisation der Glycerinphase erhaltenen Gemisches aus freien Fettsäuren und Fettsäureestern niederer Alkohole bei Temperaturen nicht über 50 °C, vorzugsweise nicht über 40 °C und besonders vorzugsweise nicht über 35 °C durchgeführt. Dadurch wird ein optimaler Herstellprozess, der vorteilhafterweise noch energiesparend ist, gewährleistet.

Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird die als Katalysator dienende konzentrierte Schwefelsäure in einer Konzentration von 0,5 – 17 Masse% bezogen auf die Masse des Fettsäure-/ Fettsäureestergemisches eingesetzt. Die eingesetzte Menge Schwefelsäure ist dabei höchstens gleich groß oder kleiner als die zur Neutralisation der in der Glycerinphase enthaltenen Menge an Alkaliseifen erforderlichen Menge. Für den Fall, dass die zur Veresterung eingesetzte Menge Schwefelsäure kleiner ist, als zur Neutralisation der Glycerinphase nötig wäre, wird mit zusätzlicher Schwefelsäure neutralisiert.

Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung werden die niederen Alkohole mit 1 – 4 C-Atomen in einer Menge von 15 bis 200 Masse% bezogen auf die Menge des Fettsäure-/ Fettsäureestergemisches eingesetzt. Als niedere Alkohole mit 1 – 4 C-Atomen kommen außerdem Ethanol, 1- und 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol und Isobutanol in Frage.

Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird die Veresterung des Fettsäure-/ Fettsäureestergemisches mit den niederen Alkoholen und der

konzentrierten Schwefelsäure unter intensivem Rühren bei Erzeugung möglichst großer Turbulenzen in einem Zeitraum von 0,5 bis 3 Stunden durchgeführt. Die Veresterungsreaktion wird also durch intensives Rühren unter Bildung möglichst großer Turbulenzen beschleunigt, wobei der

5 Veresterungsgrad nach 0,5 bis 3 Stunden mehr als 95 Prozent beträgt.

Gemäß einer Weiterbildung der Erfindung wird als niederer Alkohol Methanol verwendet. Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird die Phase bestehend aus den Fettsäureestern der niederen Alkohole, vorzugsweise des

10 Methanols, welche noch geringe Anteile an freien Fettsäuren enthält, in an sich bekannter Weise mit Alkalihydroxiden, vorzugsweise Kalilauge, behandelt und durch Waschen mit Wasser und/oder verdünnten Säuren und Abdampfen des überschüssigen niederen Alkohols gereinigt oder kann in den Waschprozess einer Biodieselanlage eingeschleust werden.

15 Als Glycerinphasen werden vorzugsweise solche eingesetzt, die bei der Kaliumhydroxid- oder Kaliumalkoholat- katalysierten Umesterung von Fettsäureglyceriden mit niederen Alkoholen erhalten werden.

20 Die bei der Neutralisation der Glycerinphase anfallende schwere Phase bestehend aus Glycerin, überschüssigem niederem Alkohol und Alkalisulfat kann destillativ zu niederem Alkohol, der in die Veresterung zurückgeführt wird und ein Rohglycerin mit 60 – 90 prozentigem Glycerinanteil und in festes Alkalisulfat, welches im Falle von Kaliumsulfat als Düngemittel in der

25 Landwirtschaft Verwendung finden kann, aufgearbeitet werden.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist darin zu sehen, dass die Schwefelsäure sowohl als Katalysator zur Veresterung als auch nachfolgend zur Neutralisation der Glycerinphase verwendet wird, sodass für beide Prozesse nur ein einziger Hilfsstoff benötigt wird, der in ein Alkalisulfat,

30 vorzugsweise Kaliumsulfat, umgewandelt wird, das als Düngemittel in der Landwirtschaft Anwendung finden kann und dass keine biologisch nicht abbaubaren Produkte wie Sulfonsäuren bzw. deren Salze als Abfallprodukte

anfallen, und dass die Veresterung energiesparend bei mäßigen Temperaturen mit hohen Veresterungsgraden von über 95 % erfolgt. Das Verfahren kommt damit neben den wirtschaftlichen auch den ökologischen Erfordernissen der Biodieselerzeugung entgegen.

5

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass die zur Neutralisation der Alkalisalze der Fettsäuren in der Glycerinphase erforderliche Menge Schwefelsäure die zur Veresterung derselben Menge Fettsäure erforderliche Menge bei weitem überschreitet, sodass zur

- 10 Veresterung relativ hohe Schwefelsäurekonzentrationen eingesetzt werden können, die bei den niedrigen Temperaturen und Zeiten von 0,5 – 3 Stunden einen hohen Veresterungsgrad bewirken.

- 15 Ein weiterer Vorteil ist in der Tatsache zu sehen, dass die in der Glycerinphase enthaltenen, aus der Umesterung stammenden niederen Alkohole zurückgewonnen werden, und ein Rohglycerin mit einem Glycerinanteil von 60 bis 90 % gewonnen wird.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert:

20

Beispiel 1)

- 100 Gramm eines Gemisches bestehend aus 65 % Rapsfettsäuren, 26 % Rapsmethylester und 9 % Methanol werden mit 70 Gramm Methanol und 11,3
25 Gramm konzentrierter Schwefelsäure 2 Stunden bei einer Temperatur von 30 °C mit einem Flügelrührer intensiv gerührt. Nach Abstellen des Rührers trennt sich das Gemisch in 108 Gramm einer Esterphase bestehend aus 99,3 Gramm Rapsmethylester, 0,7 Gramm Rapsfettsäuren und 8 Gramm Methanol und 73,3 Gramm einer Phase bestehend aus 11,0 Gramm
30 Schwefelsäure, 58,3 Gramm Methanol und 4 Gramm Reaktionswasser.

Die Esterphase (108 Gramm) wird zur weiteren Reinigung mit 0,35 Gramm einer 50 prozentigen Kalilauge versetzt und 2 Minuten gerührt. Das Gemisch trennt sich nach Abstellen des Rührers in 5 Gramm schwerere Phase bestehend aus den Kaliumsalzen von Rapsfettsäuren, Methanol und Wasser und in 103 Gramm leichtere Esterphase.

Die Esterphase wird nun zuerst mit Wasser und anschließend mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen und das überschüssige Methanol in einem Rotationsverdampfer entfernt.

10

Der so erhaltene Rapsfettsäuremethylester enthält weniger als 0,2 % freie Fettsäuren und erfüllt alle übrigen Anforderungen an die Verwendbarkeit als Dieseldieselkraftstoff.

15 Die Phase (73,3 Gramm) bestehend aus 11,0 Gramm Schwefelsäure, 58,3 Gramm Methanol und 4 Gramm Reaktionswasser wird abgetrennt und unter Rühren zu 300 Gramm einer Glycerinphase zufließen gelassen, welche aus einer mit Kaliumhydroxid katalysierten Umesterung von Rapsöl mit Methanol stammt und folgende Zusammensetzung hat:

20 73 Gramm Kaliumsalze von Rapsfettsäuren
26 Gramm Rapsmethylester
100 Gramm Glycerin
56 Gramm Methanol
45 Gramm Wasser

25

Das neutralisierte Gemisch wird zur Abtrennung von festem Kaliumsulfat filtriert oder zentrifugiert, wonach sich das Filtrat in 100 Gramm einer leichteren Phase bestehend aus 65 Gramm Rapsfettsäuren, 26 Gramm Rapsmethylester und 9 Gramm Methanol und 246 Gramm einer schwereren Phase, welche Glycerin, Methanol und Wasser enthält, und die nach Abdampfen des Methanols ein Rohglycerin mit mindestens 60 % Glycerinanteil ergibt.

30

Beispiel 2)

100 Gramm eines Gemisches bestehend aus 40% Fettsäuren, 52% Fettsäure
hylester und 8% Methanol werden mit 120 Gramm Methanol und 2.8 Gramm
5 konzentrierter Schwefelsäure 2 Stunden bei einer Temperatur von 50°C mit
einem Magnetrührer intensiv gerührt. Nach Abstellen des Rührers trennt sich
das Reaktionsgemisch in 102 Gramm einer Esterphase bestehend aus 93,6
Gramm Fettsäuremethylester, 0,4 Gramm freie Fettsäuren und 8 Gramm
Methanol, und in 120,8 Gramm einer Phase bestehend aus 2,7 Gramm
10 Schwefelsäure, 2,5 Gramm Reaktionswasser und 115 Gramm Methanol.

Die Esterphase (102 Gramm) wird zur weiteren Reinigung mit 0,30 Gramm einer
30-prozentigen Lösung von Kaliumhydroxid in Methanol versetzt, 2 Minuten
gerührt, und wie in Beispiel 1) weiterverfahren. Der so erhaltene
15 Fettsäuremethylester enthält 0,08% freie Fettsäuren.

Die Phase (120,8 Gramm) bestehend aus 2,7 Gramm Schwefelsäure,
2,5 Gramm Wasser und 115 Gramm Methanol wird abgetrennt und unter
Rühren zu 323 Gramm einer Glycerinphase zufließen gelassen, welche aus
20 einer mit Kaliumhydroxid katalysierten Umesterung eines gebrauchten
Fritieröles mit Methanol stammt und folgende Zusammensetzung hat:

46 Gramm Kaliumsalze von Fettsäuren

52 Gramm Fettsäuremethylester

100 Gramm Glycerin

25 65 Gramm Methanol

60 Gramm Wasser

Zu weiteren Neutralisation werden noch 9,6 Gramm 50-prozentige
Schwefelsäure zugegeben.

30 Das neutralisierte Gemisch wird zur Abtrennung von festem Kaliumsulfat filtriert
oder zentrifugiert, wonach sich das Filtrat in 100 Gramm einer leichteren Phase
bestehend aus 40 Gramm Fettsäuren, 52 Gramm Fettsäuremethylester und

8 Gramm Methanol und 350 Gramm einer schweren Phase, welche Glycerin Methanol und Wasser enthält.

Die leichtere Phase wird einer weiteren Veresterung wie in diesem Beispiel
5 eingangs beschrieben, zugeführt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von zur Verwendung als Dieseleratzkraftstoffe (Biodiesel) geeigneten Fettsäureestern niederer Alkohole mit 1 – 4 C-Atomen, insbesondere des Methanols, durch Neutralisation der bei der alkalikatalysierten Umesterung von Fettsäureglyceriden mit niederen Alkoholen, insbesondere mit Methanol, als Nebenprodukt anfallenden schweren Phase, der sogenannten Glycerinphase und durch schwefelsäurekatalysierte Veresterung des bei der Neutralisation der Glycerinphase erhaltenen Gemisches von freien Fettsäuren und Fettsäureestern niederer Alkohole, insbesondere des Methanols, mit niederen Alkoholen mit 1 – 4 C-Atomen, vorzugsweise mit Methanol, dadurch gekennzeichnet, dass man
- a) die Veresterung des aus der Neutralisation der Glycerinphase erhaltenen Gemisches aus freien Fettsäuren und Fettsäureestern niederer Alkohole insbesondere des Methanols mit einem Überschuss eines niederen Alkohols mit 1 – 4 C-Atomen vorzugsweise Methanol in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure durchführt, wobei sich das Reaktionsgemisch nach erfolgter Veresterung in eine Phase bestehend aus dem Fettsäureester des niederen Alkohols, vorzugsweise des Methanols und in eine Phase bestehend aus dem überschüssigen niederen Alkohol, vorzugsweise Methanol, Schwefelsäure und Reaktionswasser trennt, und dass man
- b) die die Fettsäureester der niederen Alkohole enthaltende Phase in an sich bekannter Weise durch Behandeln mit Alkalihydroxiden, vorzugsweise Kalilauge, durch Waschen mit Wasser und/oder Säuren und Abdampfen des überschüssigen niederen Alkohols reinigt, und dass man
- c) die Phase bestehend aus dem überschüssigen niederen Alkohol vorzugsweise Methanol, Schwefelsäure und Reaktionswasser zur

Neutralisation einer weiteren Glycerinphase verwendet, wobei sich das neutralisierte Gemisch in eine leichte Phase bestehend aus freien Fettsäuren, Fettsäureestern niederer Alkohole insbesondere des Methanols und freien niederen Alkoholen vorzugsweise Methanol und in eine schwerere Phase bestehend aus Glycerin, dem überschüssigen niederen Alkohol, vorzugsweise Methanol, und Alkalisulfat trennt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Veresterung des aus der Neutralisation der Glycerinphase erhaltenen Gemisches aus freien Fettsäuren und Fettsäureestern niederer Alkohole bei Temperaturen nicht über 50 °C, vorzugsweise nicht über 40 °C und besonders vorzugsweise nicht über 35 °C durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die als Katalysator dienende konzentrierte Schwefelsäure in einer Menge von 0,5 bis 17 Masse% bezogen auf die Masse des Fettsäure-/Fettsäureestergemisches eingesetzt wird.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die niederen Alkohole mit 1 – 4 C-Atomen in einer Menge von 15 bis 200 Prozent bezogen auf die Menge des Fettsäure-/Fettsäureestergemisches eingesetzt werden.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Veresterung des Fettsäure-/Fettsäureestergemisches mit den niederen Alkoholen und der konzentrierten Schwefelsäure unter intensivem Rühren bei Erzeugung möglichst großer Turbulenzen in einem Zeitraum von 0,5 bis 3 Stunden durchgeführt wird.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als niederer Alkohol Methanol verwendet wird.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Fettsäureester der niederen Alkohole, vorzugsweise des Methanols, nach der Behandlung mit Alkalihydroxiden, vorzugsweise Kalilauge, in den Waschprozess einer Biodieselanlage einschleust.
- 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/AT 01/00348

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C69/24 C07C69/52 C07C67/03 C07C67/08 C11C3/04
C11C3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C11C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 612 667 A (UNILEVER LTD) 16 November 1948 (1948-11-16) page 2, line 115 -page 3, line 2 page 3, line 116 -page 4, line 6; example 1 figure 1	1,3,4,6, 7
A	EP 0 708 813 A (MITTELBACH MARTIN ;VOGEL & NOOT INDUSTRIEANLAGEN (AT); KONCAR MICH) 1 May 1996 (1996-05-01) cited in the application the whole document	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 March 2002

Date of mailing of the international search report

02/04/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kardinal, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/AT 01/00348

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 612667	A	16-11-1948	NONE
EP 0708813	A	01-05-1996	AT 399336 B 25-04-1995
		AU 7221494 A 13-02-1995	
		BR 9407194 A 17-09-1996	
		DE 59401356 D1 30-01-1997	
		EP 0708813 A1 01-05-1996	
		FI 955957 A 12-12-1995	
		HU 73734 A2 30-09-1996	
		JP 9500155 T 07-01-1997	
		PL 312565 A1 29-04-1996	
		SI 708813 T1 31-10-1997	
		SK 157695 A3 09-07-1997	
		US 5849939 A 15-12-1998	
		AT 139993 A 15-09-1994	
		WO 9502661 A2 26-01-1995	
		AT 146519 T 15-01-1997	
		CA 2164931 A1 26-01-1995	
		CZ 9503300 A3 17-04-1996	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/AT 01/00348

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C07C69/24 C07C69/52 C07C67/03 C07C67/08 C11C3/04 C11C3/10		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C07C C11C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Beschreibung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 612 667 A (UNILEVER LTD) 16. November 1948 (1948-11-16) Seite 2, Zeile 115 -Seite 3, Zeile 2 Seite 3, Zeile 116 -Seite 4, Zeile 6; Beispiel 1 Abbildung 1	1, 3, 4, 6, 7
A	EP 0 708 813 A (MITTELBACH MARTIN ; VOGEL & NOOT INDUSTRIEANLAGEN (AT); KONCAR MICH) 1. Mai 1996 (1996-05-01) In der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 14. März 2002		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 02/04/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Kardinal, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Verwendungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ales Aktenzeichen

PCT/AT 01/00348

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 612667	A	16-11-1948	KEINE
EP 0708813	A	01-05-1996	AT 399336 B 25-04-1995
		AU 7221494 A 13-02-1995	
		BR 9407194 A 17-09-1996	
		DE 59401356 D1 30-01-1997	
		EP 0708813 A1 01-05-1996	
		FI 955957 A 12-12-1995	
		HU 73734 A2 30-09-1996	
		JP 9500155 T 07-01-1997	
		PL 312565 A1 29-04-1996	
		SI 708813 T1 31-10-1997	
		SK 157695 A3 09-07-1997	
		US 5849939 A 15-12-1998	
		AT 139993 A 15-09-1994	
		WO 9502661 A2 26-01-1995	
		AT 146519 T 15-01-1997	
		CA 2164931 A1 26-01-1995	
		CZ 9503300 A3 17-04-1996	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.